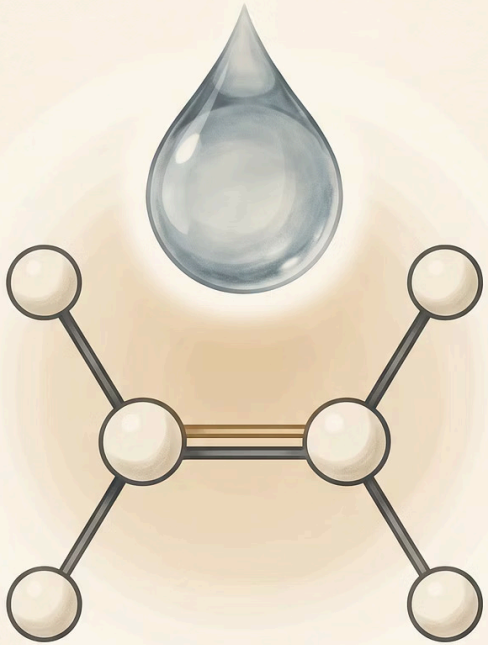


Alkenlere Su Katılması: Hidrasyon Reaksiyonları

Ders Sunumu

Teradigma

Neden Bu Reaksiyon Bu Kadar Önemli?

Yanıcı bir gaz düşün — propilen. Doğru bir işlemden geçirildiğinde pandemi döneminde hayat kurtaran el dezenfektanına (izopropil alkol) dönüştürülür.

Hammadde

Karbon ve hidrojen atomları

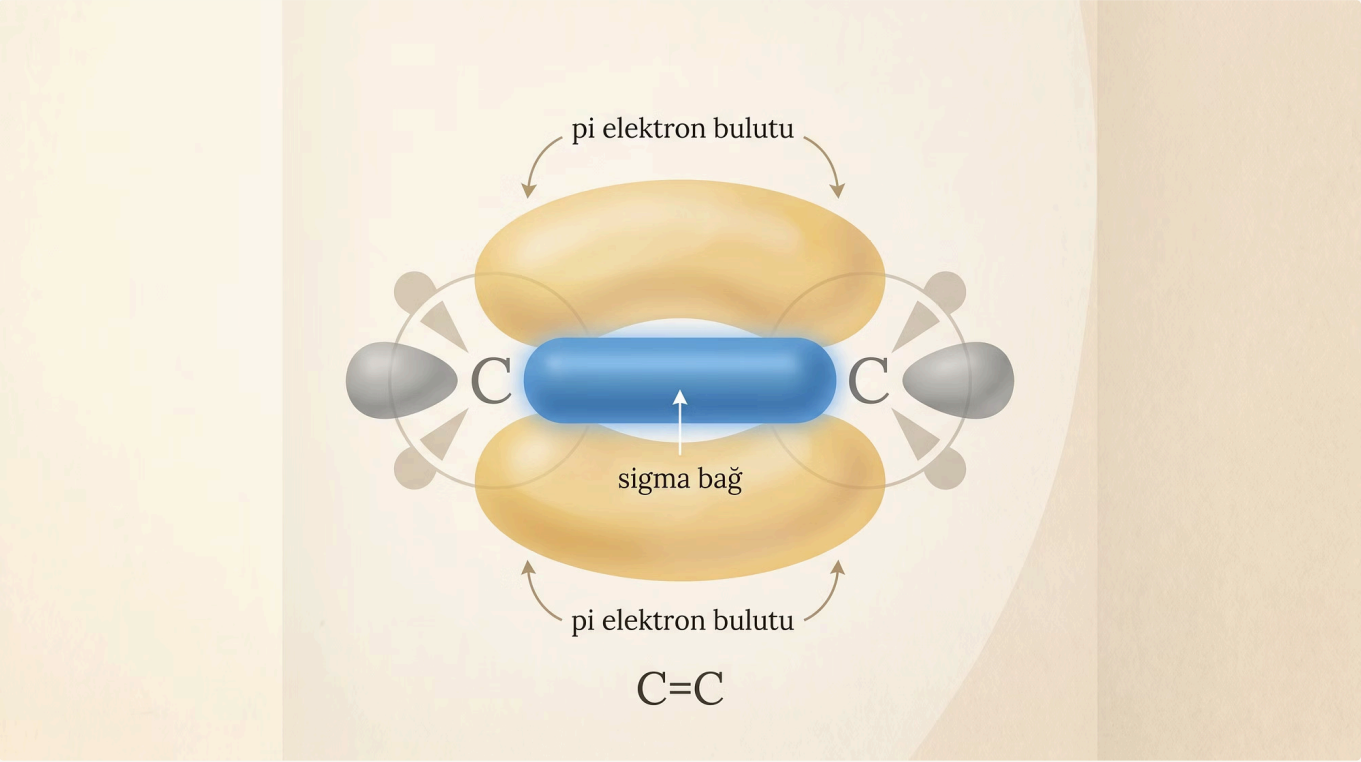
Eser

Antiseptik, ilaç, temizlik ürünü

Dönüşümü Mümkün Kılan

Hidrasyon reaksiyonu

Alken Nedir? Çift Bağın Sırrı



Alkenler, iki karbon arasında **çift bağ** içeren moleküllerdir. Bu çift bağ iki katmandan oluşur:

Sigma (σ) Bağı

İki kişinin sıkıca tokalaşması gibi — güçlü ve kararlı

Pi (π) Bağı

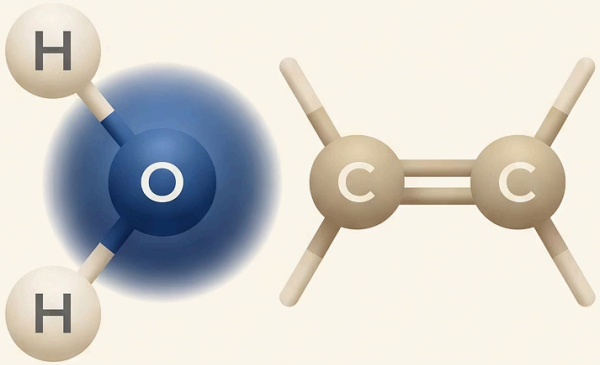
Omuz omuza duran iki kişinin zayıf teması gibi — dışarıdan gelen bir etkiyle kolayca bozulabilir

Pi Bağının Zayıflığı Neden Bir Avantajdır?

Pi bağını koparmak için gereken enerji yaklaşık **65 kcal/mol**, sigma bağı için ise yaklaşık **83–100 kcal/mol** gerekir.

- Pi elektronları çekirdekten uzakta, molekülün altında ve üstünde bir "elektron bulutu" oluştururlar
- Bu "açık konum," dışarıdan gelen elektron avcılarını (elektrofilleri) çeker
- Eğer pi bağları da sigma kadar sağlam olsaydı, kimyasal dönüşümlerin büyük çoğunluğu gerçekleşemezdi

> Bir bağın zayıflığı, dönüşümün kapısını aralayan hassas bir tasarım özelliğidir.



Suyun Rolü: Nükleofil Ortaklık

Su (H_2O) molekülünde oksijen atomu, elektron çiftlerini güçlü biçimde üzerinde tutar — bu da suyu "elektron zengini" (nükleofil) yapar.

Alken

Pi elektronları nedeniyle elektron zengindir

Su

Oksijen üzerindeki elektron çiftleri nedeniyle elektron zengindir

Çıkmaz

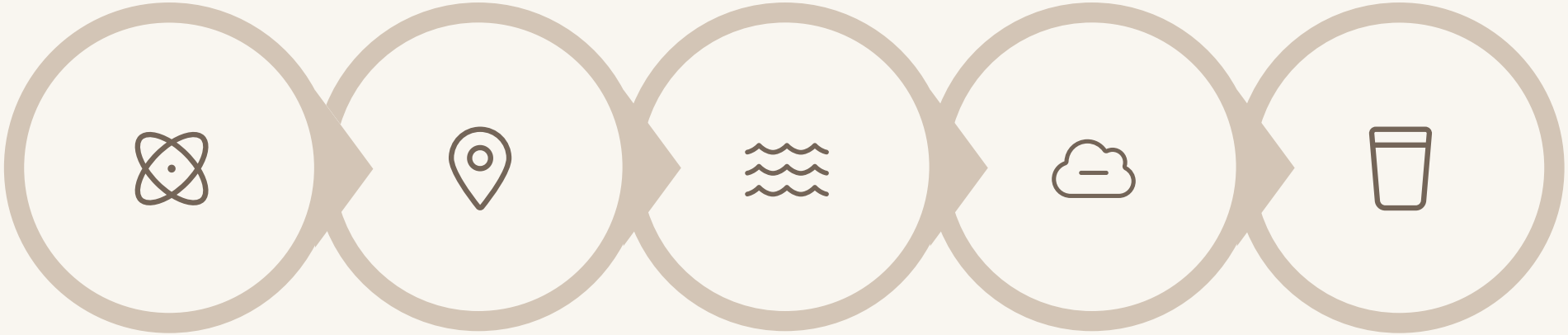
İki elektron zengini yapı birbirini iter — doğrudan birleşemezler

Çözüm

Arabulucu (katalizör) gerekir: H^+ veya Hg^{2+}

Asit Katalizli Hidrasyon: Genel Çerçeve

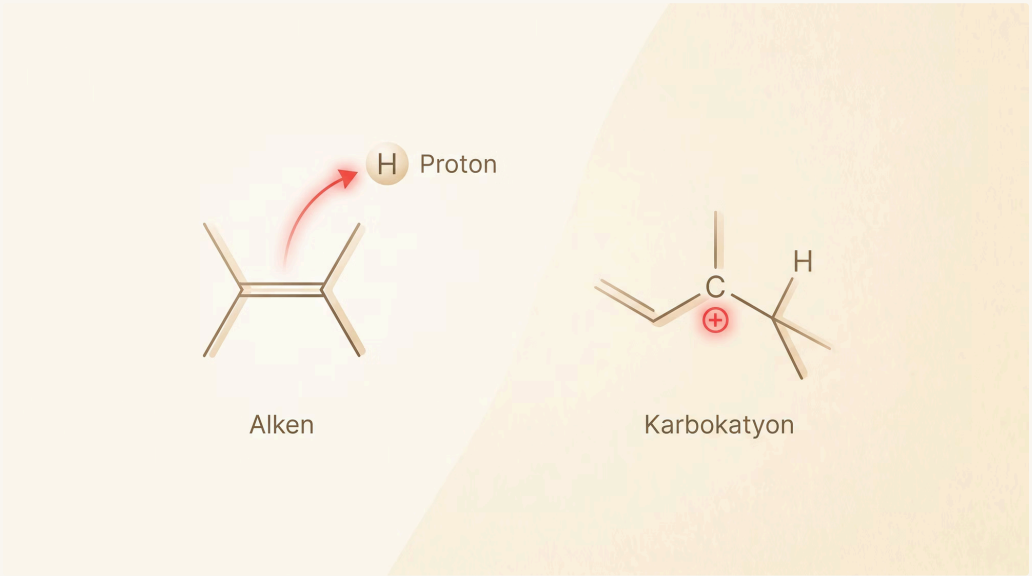
Güçlü bir asitten (H_2SO_4 veya H_3PO_4) gelen protonlar (H^+) süreci başlatır. Reaksiyon üç perdede sahnelenir:



Protonasyon **Karbokatyon** **Nükleofilik Saldırı** **Deprotonasyon** **Alkol Ürünü**

Her perde, bir öncekinin ürününü alarak bir sonrakine aktarır — katalizör ise süreç boyunca yenilenerek döngüyü tamamlar.

1. Perde: Protonasyon ve Karbokatyon



Bir proton (H^+), alkenin pi elektron bulutuna yaklaşır ve çift bağı koparır:

01

Proton Yaklaşımı

H^+ alkenin pi elektron bulutuna yönelir

02

Bağ Kırılması

Proton karbonlardan birine bağlanır

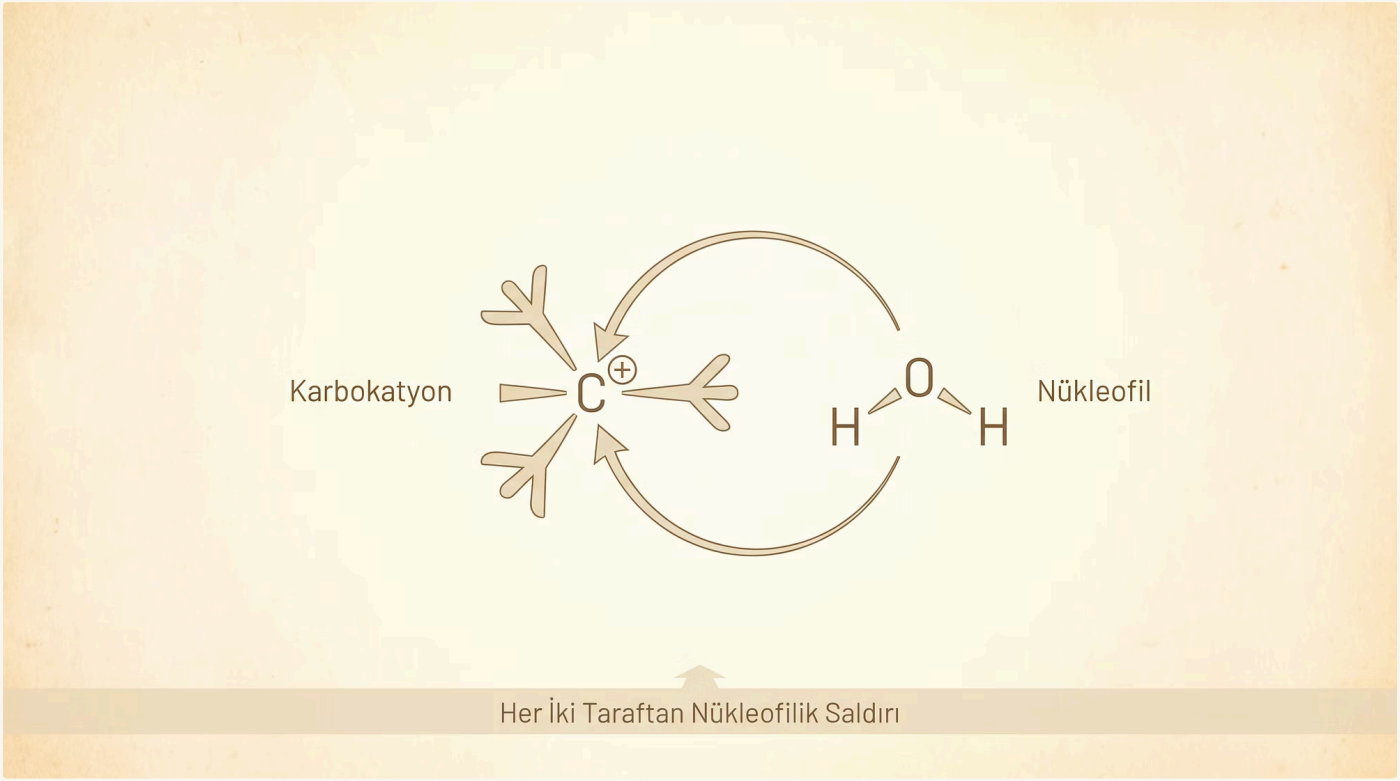
03

Karbokatyon Oluşumu

Diğer karbon, artı yük taşıyan C^+ haline gelir

⚠ Bu basamak en yavaş adımdır — kararlı bir molekülden kararsız bir ara ürüne geçiş, bir dağın zirvesine tırmanmak gibidir.

2. Perde: Nükleofilik Saldırı



Karbokatyon elektron açlığı çeken, "aç" bir atomdur:

- Ortamdaki su molekülleri, oksijendeki elektron çiftleriyle bu pozitif merkeze saldırır
- Karbokatyonun düzlemsel geometrisi (trigonal planar), suyun hem alttan hem üstten yaklaşmasına izin verir

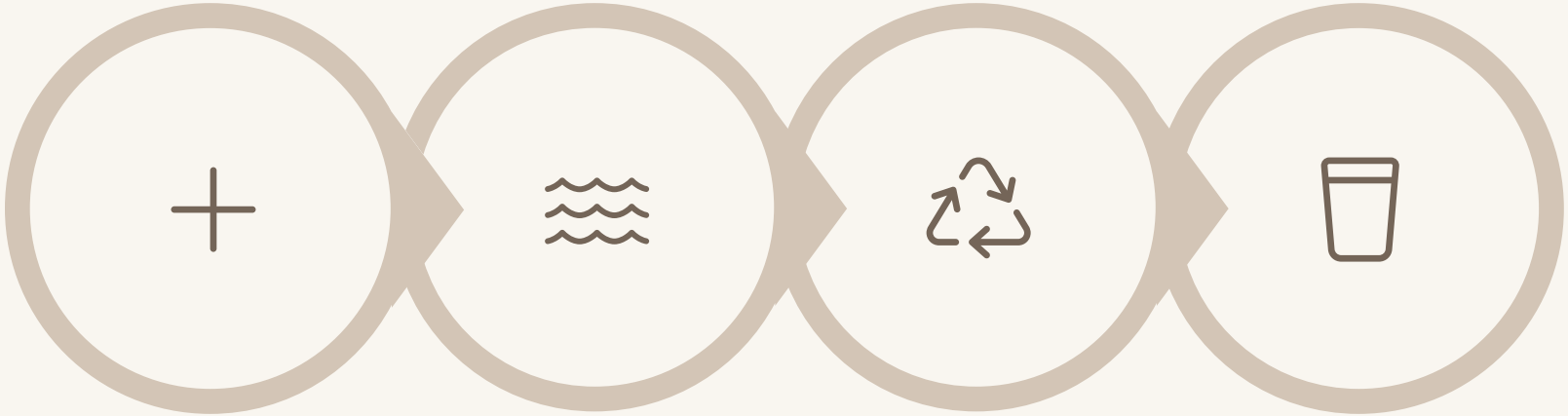
Karbokatyon

Trigonal planar — düzlemsel yapı, her iki yüzden erişime açık

Su Molekülü

Oksijen üzerindeki elektron çiftiyle pozitif merkeze yönelir

3. Perde: Deprotonasyon ve Ürün



Suyun katılmasıyla oluşan ara yapı oksijen üzerinde artı yük taşır — kararsızdır. Ortamdaki başka bir su molekülü bu fazladan protonu koparır, katalizör (asit) yenilenmiş olur ve geriye nötr, kararlı bir **alkol** molekülü kalır.

Markovnikov Kuralı: Proton Nereye Gider?

1869'da Rus kimyager Markovnikov tarafından formüle edilen bu kural basit bir gözleme dayanır:

Proton Nereye Gider?

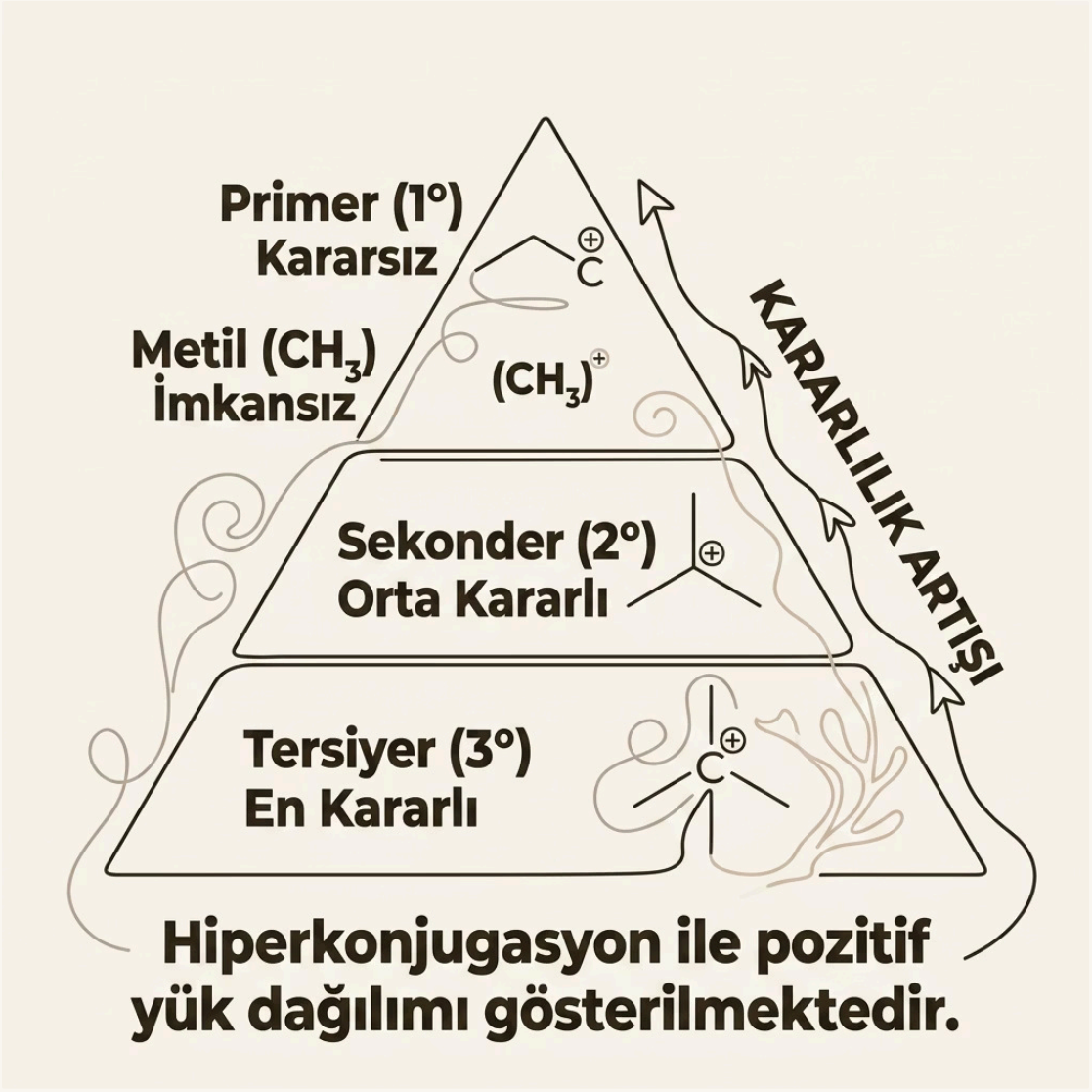
Zaten **daha fazla hidrojene sahip** olan karbona bağlanır

-OH Grubu Nereye Gider?

Daha fazla karbon komşusu olan karbona yerleşir

Eğitimde "zengin daha zengin olur" metaforuyla anlatılır — ancak burada sosyal bir karar değil, **enerjetik bir zorunluluk** işlemektedir.

Karbokatyon Kararlılığı: Neden Hep Aynı Yol?



Alkil grupları (metil, etil vb.) komşu karbondaki pozitif yükü dağıtır — buna **hiperkonjugasyon** denir:

Reaksiyon her zaman en kararlı ara ürünü geçen yoldan ilerler — atomların şuuru yoktur; ancak kendilerine kodlanmış yasalara tam bir itaatle hareket ederler.

Tersiyer (3 alkil grubu)
En kararlı

Sekonder (2 alkil grubu)
Orta kararlı

Primer (1 alkil grubu)
Kararsız

Metil (0 alkil grubu)
Oluşması neredeyse imkânsız

Karbokatyon Düzenlenmeleri: Moleküler Göç

Oluşan karbokatyon bazen sabit kalmaz — daha kararlı bir hale geçmek için molekül içinde yeniden düzenlenir:

1,2-Hidrür Kayması

Yanındaki karbondan bir H atomu, elektronlarıyla birlikte göç eder

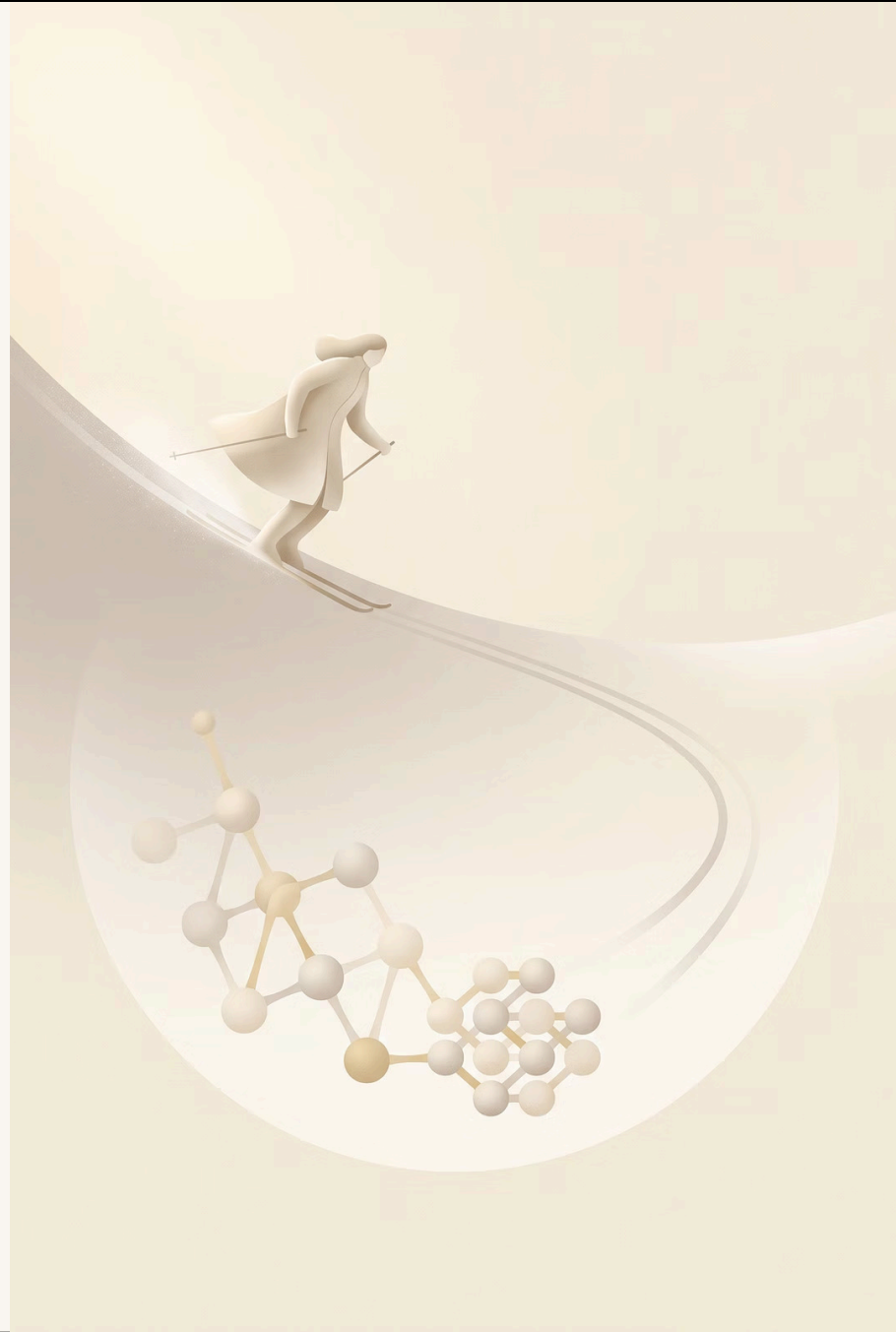
1,2-Metil Kayması

Bir metil grubu aynı şekilde göç eder

Sonuç

Sekonder karbokatyon → daha kararlı tersiyer karbokatyon

> Dağda kayan bir kayakçı gibi: önündeki en derin ve güvenli vadiye (en kararlı hale) doğru kayar.

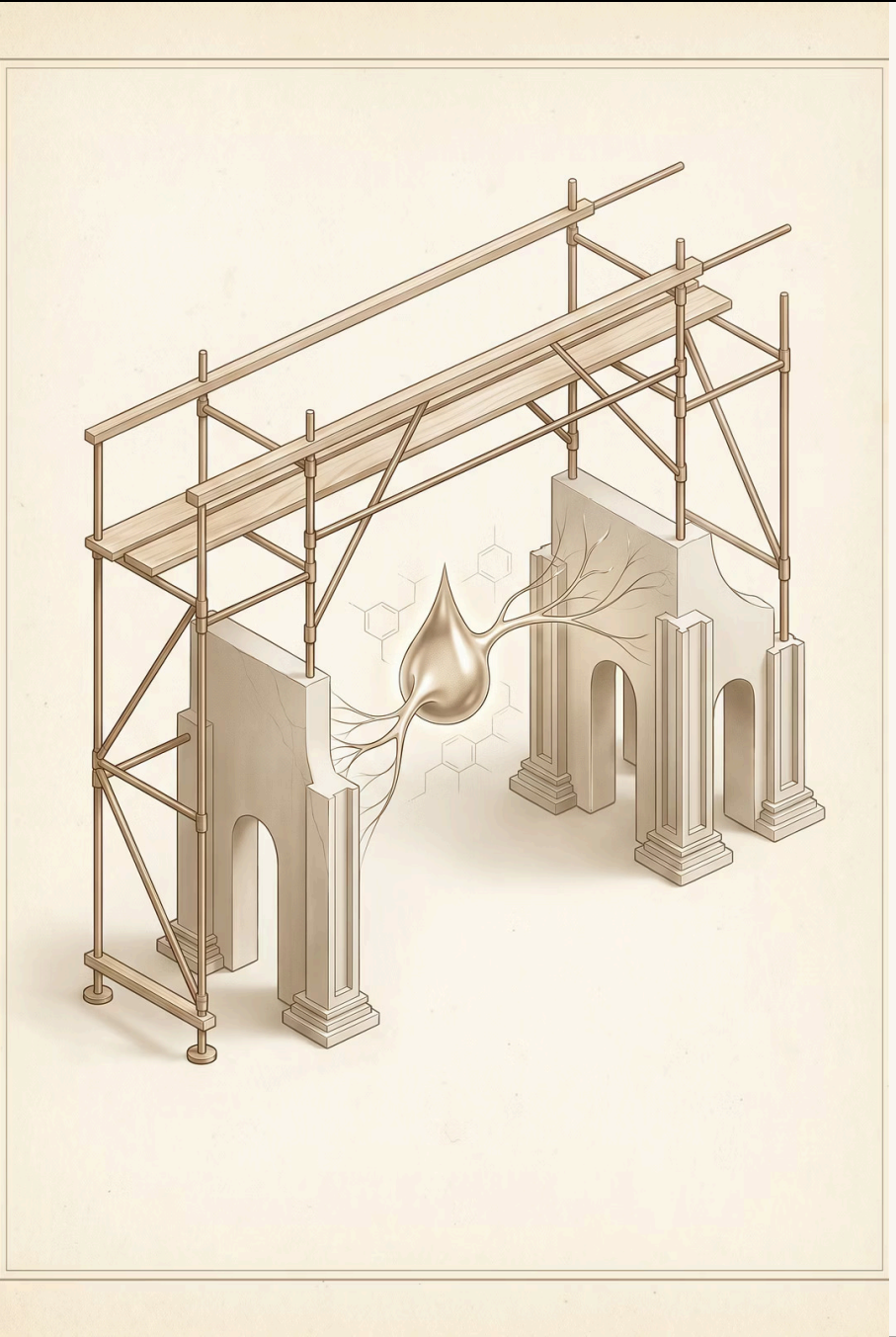


Düzenlenmelerin Sonucu: İstenmeden Oluşan İzomerler

Bu göçler, hedeflenen alkolün yanında **iskelet değişikliğine uğramış farklı izomerlerin** oluşmasına yol açar:

- Kimyagerler için bu, kontrol edilmesi gereken bir "yan ürün" sorunudur
- Bu durum, bilim insanlarını karbokatyon oluşturmayan daha kontrollü yöntemler aramaya yöneltmiştir

Düzenlenme sorunu, kimya tarihinde yeni yöntemlerin geliştirilmesine ilham veren temel bir motivasyon kaynağı olmuştur.



Oksiciva-İndirgeme: Neden Farklı Bir Yöntem?

Asit katalizli hidrasyonun getirdiği iki temel sorun:

Sorun 1

Karbokatyon düzenlenmesi → moleküler iskelet değişir

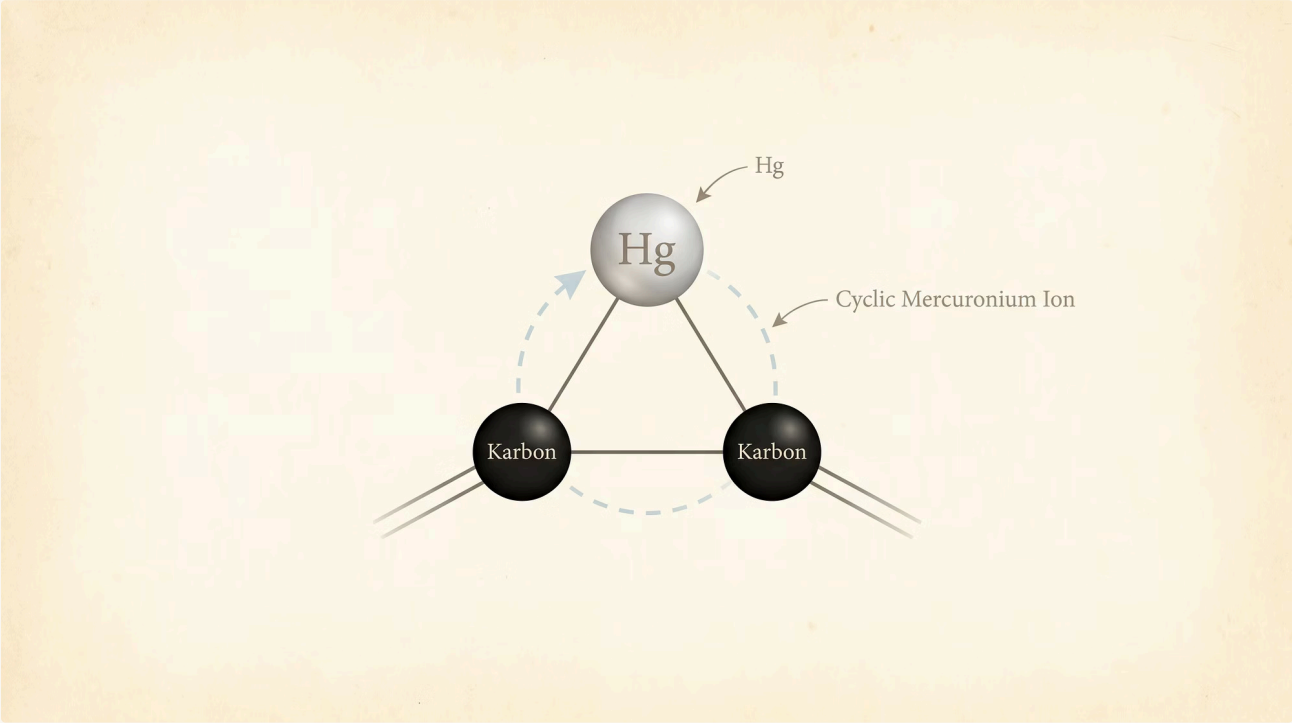
Sorun 2

Rasemik ürün → geometrik kontrol zayıftır

Çözüm

Hammadde ile ürün arasına geçici bir **"inşaat iskelesi"** yerleştirmek — bu iskele cıva (Hg) atomudur

Cıvanın Görevi: Merküryum Köprüsü

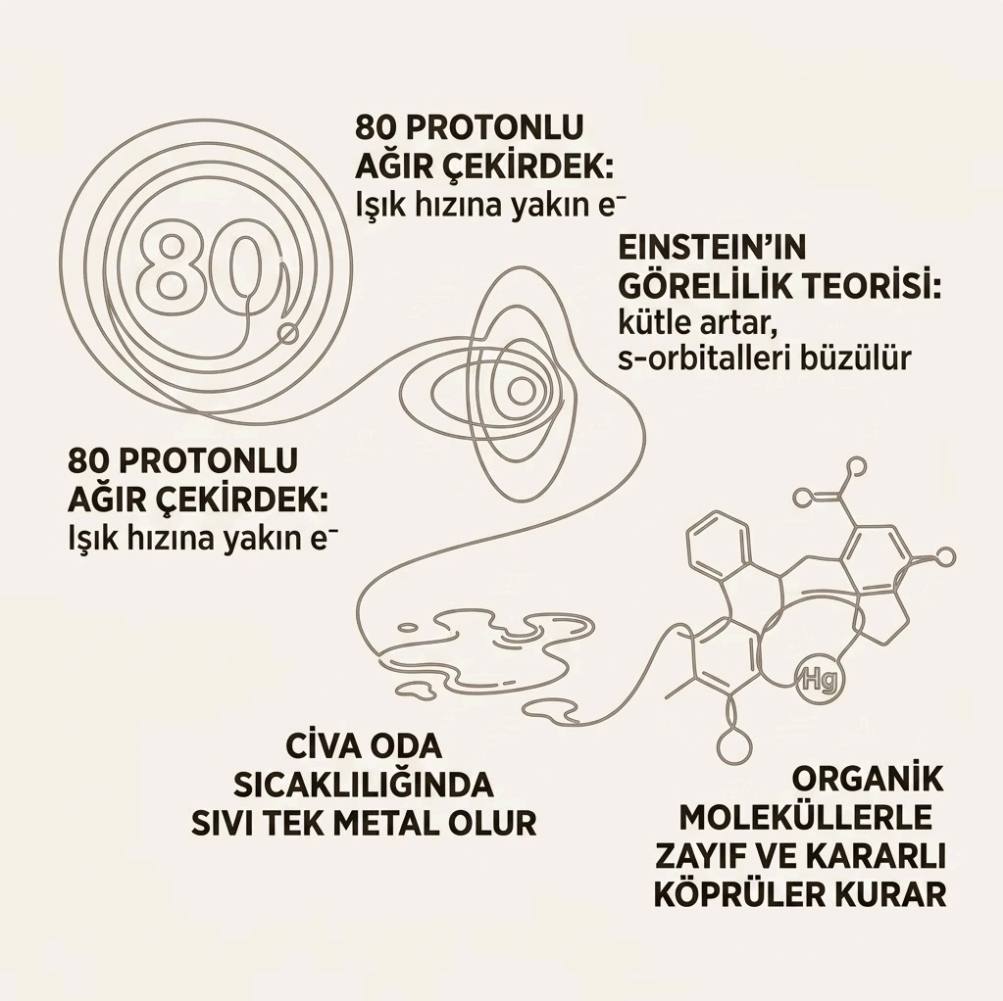


Cıva(II) asetat ($Hg(OAc)_2$) alkenle reaksiyona girdiğinde tekli bir noktaya bağlanmaz:

- Büyük d-orbitalleri sayesinde **çift bağın her iki karbonunu da** kavrar
- Üç üyeli, halkalı, pozitif yüklü **siklik merküryum iyonu** oluşur
- Pozitif yük tek karbonda yoğunlaşmaz, cıva ve karbonlar arasında paylaşılır

> Bu "kilit" yapı sayesinde serbest karbokatyon oluşmaz → düzenlenme meydana gelmez.

Cıvanın Bu Rolü Neden Mümkün? Rölativistik Etki



Cıvanın 80 protonu olan ağır bir çekirdeği vardır. Bu nedenle:

01

Hızlanan Elektronlar

Çekirdeğe yakın s-orbitali elektronları ışık hızına yakın hızda hareket eder

02

Görelilik Etkisi

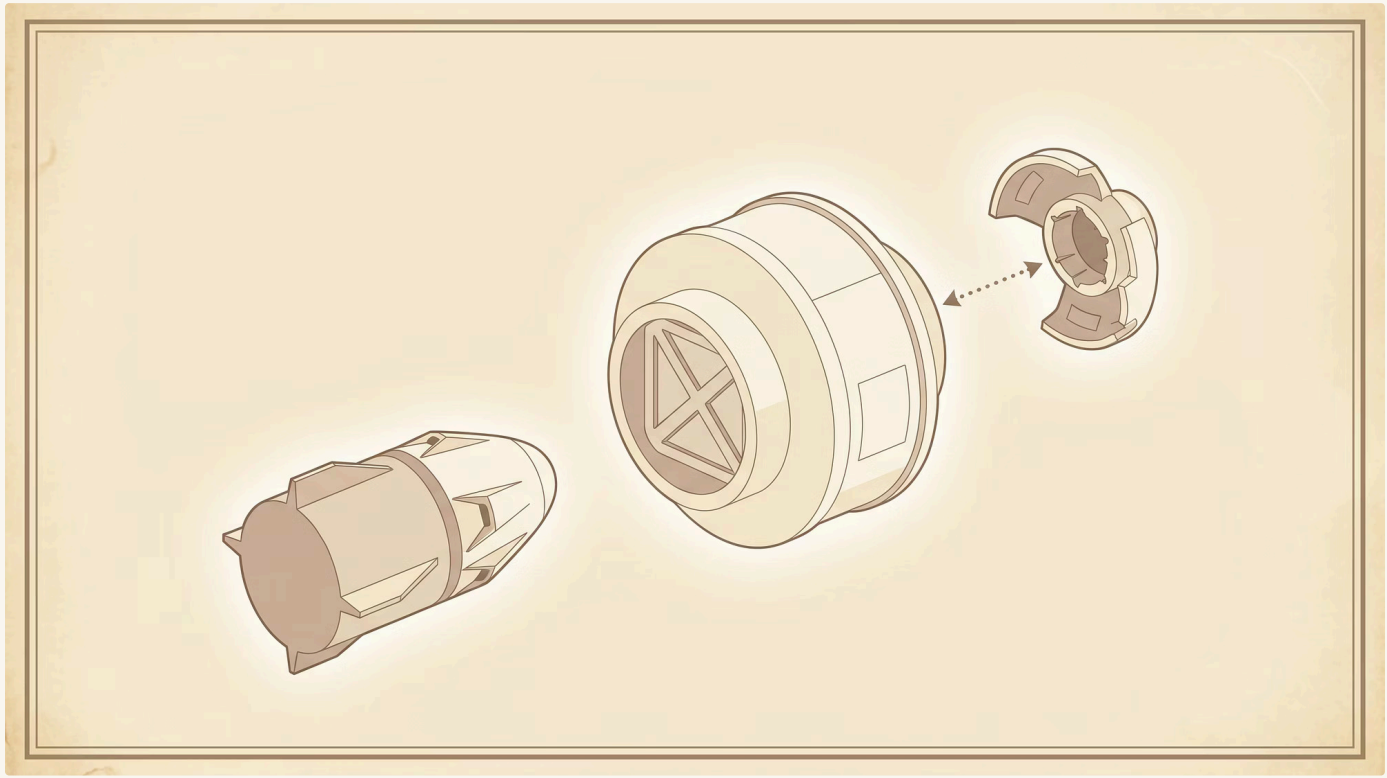
Einstein'ın görelilik teorisine göre hızlanan cismin kütlesi artar → s-orbitalleri büzülür

03

Benzersiz Özellik

Cıva oda sıcaklığında sıvı olan **tek metal** haline gelir

Stereokimya: Su Nereden Girer?



Merküryum köprüsü, molekülün bir yüzünü tamamen kapatmıştır:

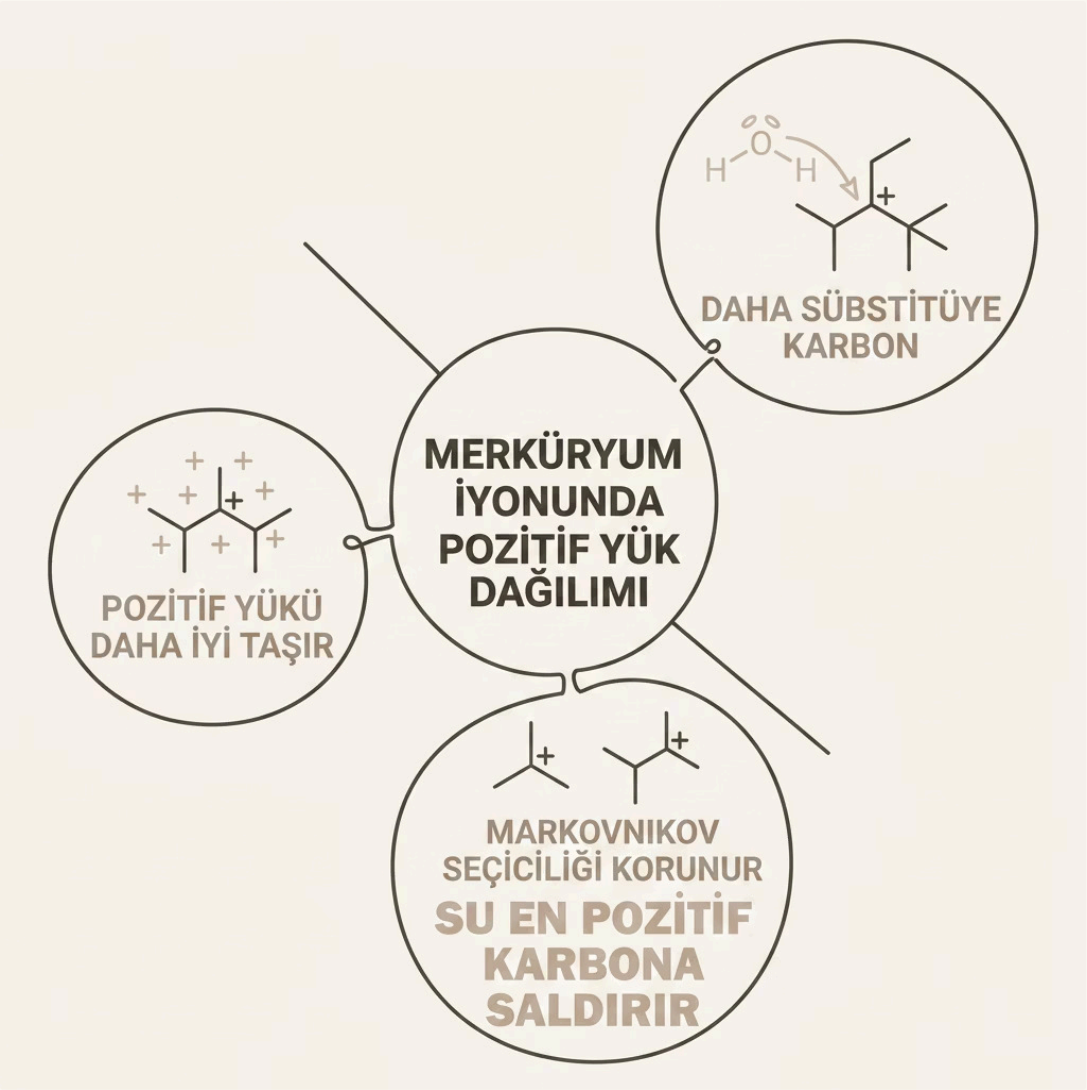
> Uzay gemisinin kenetlenme istasyonuna yanaşırken devasa bir bloktan kaçınıp arka kapıyı kullanması gibi.

→ Su molekülü cıvanın bulunduğu taraftan yaklaşamaz — sterik engel vardır

→ Mecburen **arka kapıdan**, yani zıt taraftan saldırır

→ Sonuç: -OH grubu ve cıva grubu molekül düzleminin **zıt taraflarında** konumlanır → **Anti-katılma**

Su Hangi Karbona Saldırır?



Merküryum iyonunda pozitif yük eşit dağılmaz:

- Daha fazla alkil grubuna bağlı (daha sübstitüye) karbon, pozitif yükü daha iyi taşır
- Su molekülü en pozitif olan bu karbona saldırır
- Bu, reaksiyonun **Markovnikov seçiciliğini** korumasını sağlar

Oksiciva-indirgeme yöntemi hem düzenlenmeyi önler hem de Markovnikov seçiciliğini korur — iki avantaj birden.

4. Adım: İskelenin Sökülmesi (Demercuration)

Yapıya geçici olarak eklenen cıva grubu artık görevini tamamlamıştır:

1

C-Hg Bağı Kırılır

Sodyum borhidrür ($NaBH_4$) indirgeyici ajan devreye girer

2

H Atomu Yerleşir

C-Hg bağının yerine C-H bağı oluşur

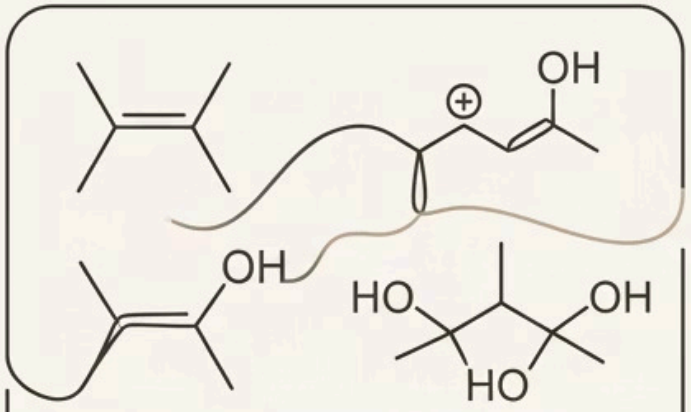
3

Saf Alkol

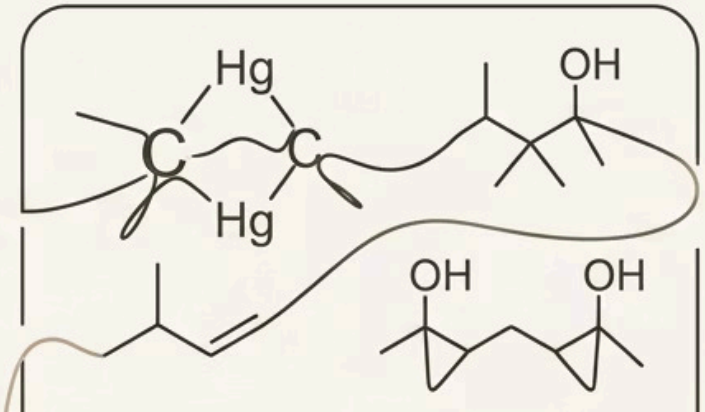
İstenen yapıda saf alkol molekülü elde edilir

> Bina tamamlandıktan sonra iskelenin sökülmesi gibi — cıva, atomları doğru pozisyonda tutmak için kullanılmış geçici bir kalıptı.

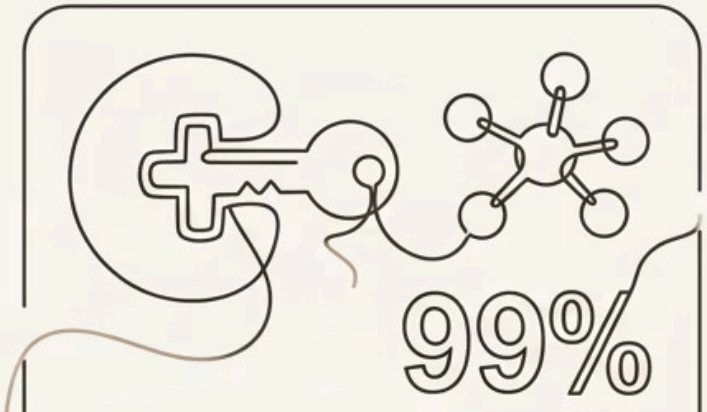
Üç Yöntemin Karşılaştırması



1) Asit Katalizli Hidrasyon - Karbokatyon Ara Ürünü, Düzenlenme Görülür, Ürün Geometrik Karışım.

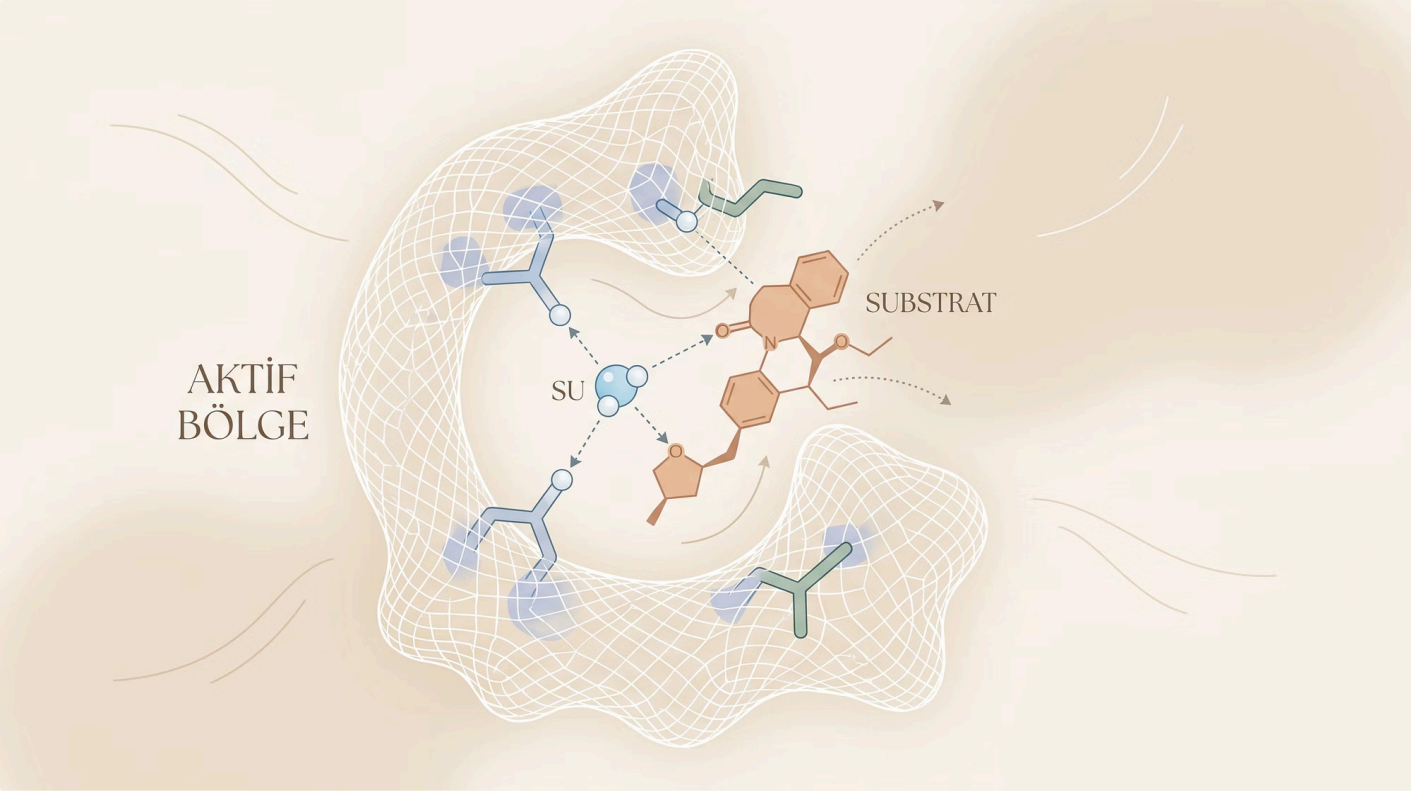


2) Oksiciva-İndirgeme - Merküryum Köprüsü, Düzenlenme Görülmez, Anti-katılma Zorunlu.



3) Enzimatik Hidrasyon - Enzim-substrat Kompleksi, Düzenlenme Görülmez, Yüzde 99 Stereoseçicilik.

Enzimatik Hidrasyon: Biyolojik Hassasiyet



Laboratuvarda asit katalizli hidrasyon yüksek sıcaklık ve asidik ortam gerektirir. Hücre içinde ise aynı işlem:

Cansız atomlardan oluşan bir proteinin başka bir molekülü tanıyıp en verimli şekilde işlemesi, üstün bir Tasarım ve İlim'e işaret eder.

Koşullar

Oda sıcaklığında ve nötr pH'da gerçekleşir

Hassasiyet

Oleat Hidrataz gibi enzimler su molekülünü milimetrenin milyonda biri hassasiyetiyle konumlandırır

Verim

%100'e yakın verim ve seçicilikle çalışır

Yeşil Kimya: Doğadan İlham Almak

Cıva yüksek toksisitesi nedeniyle çevresel bir sorundur. Modern bilim enzimlerin çalışma prensibini taklit etmeye çalışmaktadır:

Mukaiyama Hidrasyonu

Cıva yerine Kobalt (Co) ve Manganez (Mn) kompleksleri kullanır. Ortama oksijen ve silan eklenerek Markovnikov seçiciliği toksik atık üretmeden sağlanır.

Biyokataliz

Enzimlerin endüstriyel kullanımı — kiral molekülleri %99 saflıkla üretebilir

Hammaddeden Esere: Günlük Hayattaki Yansımalar

Etilen → Etanol

Dezenfektan, biyoyakıt, ilaç sanayii

Propilen → İzopropil Alkol

El dezenfektanı, elektronik temizleyici, DNA ekstraksiyonu

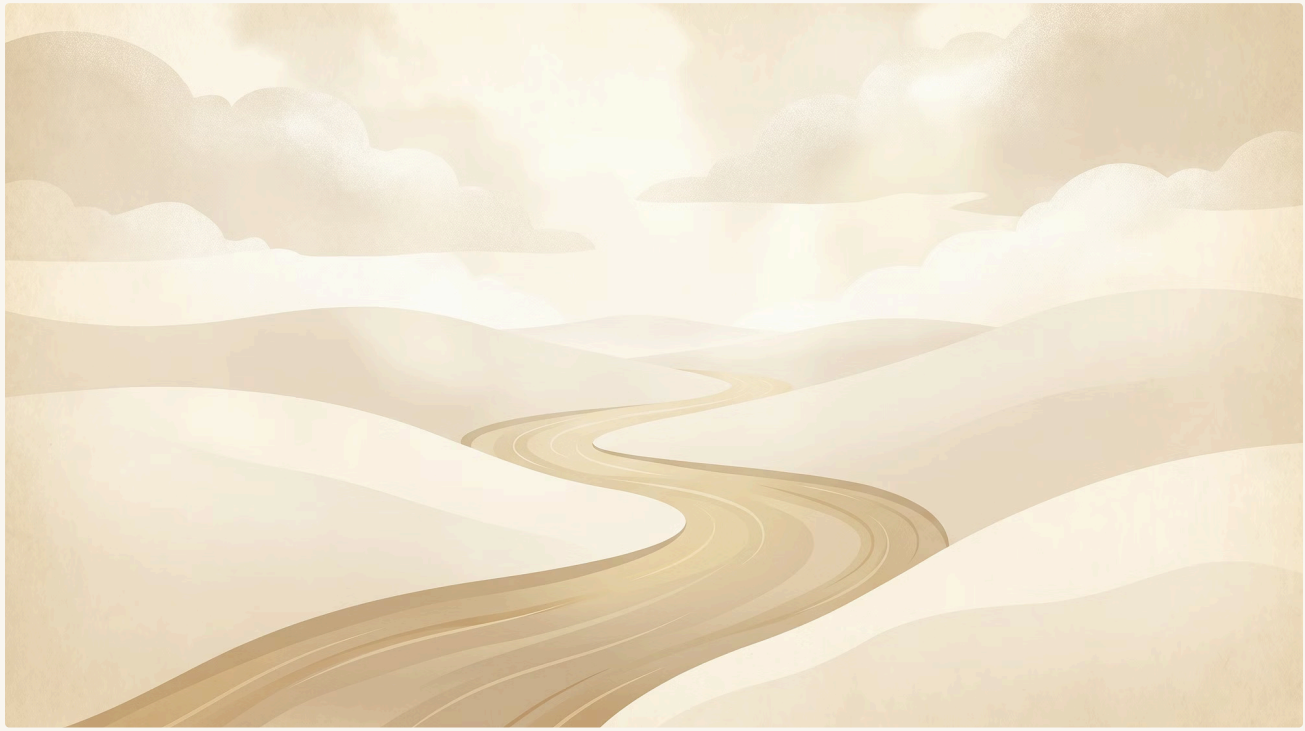
Bütenler → 2-Butanol

Boya sökücü, hidrolik fren sıvıları, parfüm bazı

Uzun Zincirli Alkenler → Yağ Alkolleri

Deterjanlar, şampuanlar, kozmetik kremler

Bilimsel Dilin Tuzağı: Atomlar "Seçer" mi?



Ders kitaplarında sıkça karşılaşılan ifadeler:

Bu ifadeler anlamayı kolaylaştırsa da şuursuz atomlara karar verme yetisi atfeder. Doğrusu: molekül "seçmez," molekül kendisine kodlanmış termodinamik ve elektrostatik yasalar çerçevesinde **sevk edilir**.

> Bir nehir denize akarken yatağını "seçmez" — yerçekimine tabi olarak en düşük potansiyele akar.

> "Elektron kararlı olmak **ister**"

> "Karbokatyon düzenlenmeyi **tercih eder**"

Markovnikov Kuralı Kimin Eseri?

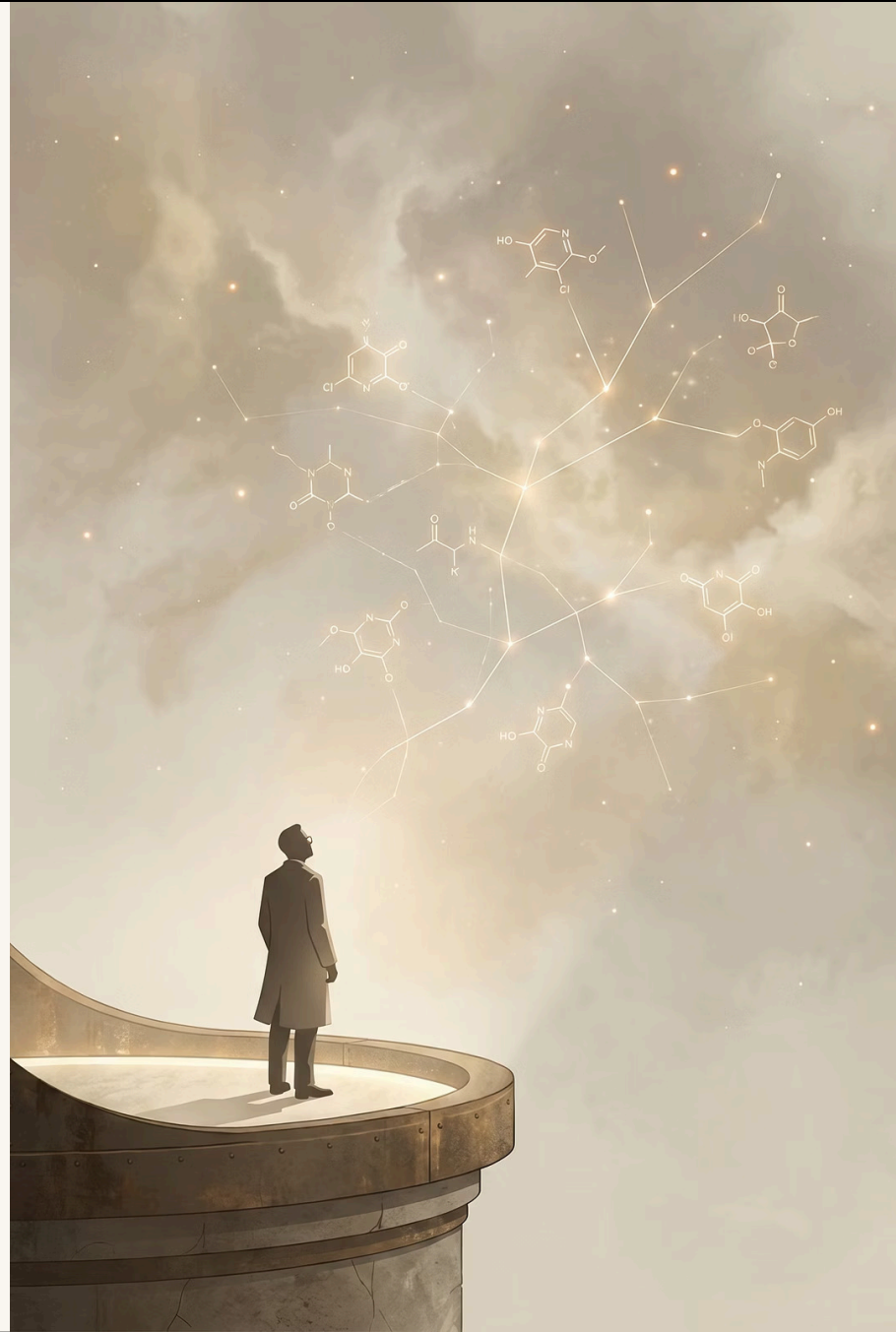
"Markovnikov Kuralı" Markovnikov'un koyduğu bir yasa değil, halihazırda işleyen bir düzenin insan tarafından **keşfedilip formüle edilmesidir.**

Kural Nedir?

Olayı yapan "fail" değil — olayın nasıl olduğunu anlatan "tasvir"dir

Ne Anlama Gelir?

Atomların bu yasalara tam bir itaatle hareket ederek kaotik bir karışım yerine belirli bir düzeni takip eden ürünler vermesi, maddenin davranışlarına kodlanmış değişmez bir yasanın işareti



Özet: Dönüşümün Üç Katmanı

Kimyasal Katman

Pi bağının kırılması → ara ürün → kararlı alkol

Tasarım Katmanı

Karbokatyon kararlılık hiyerarşisi, merküryum köprüsünün geometrik hassasiyeti, enzimlerin milimetrenin milyonda biri duyarlılığı — bunların hiçbiri atomların şuuruyla açıklanamaz

Tefekkür Katmanı

Zehirli cıvadan şifa, yanıcı gazdan dezenfektan üretilmesi — hammaddenin belirli bir nizam ve ölçüyle işlenerek "eser" haline getirilmesi